

51

Int. Cl.:

A 61 k, 7/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

30 h, 13/08

10

11

Offenlegungsschrift 2119 231

21

Aktenzeichen: P 21 19 231.4

22

Anmeldetag: 21. April 1971

43

Offenlegungstag: 26. Oktober 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren und Mittel zum Färben menschlicher Haare

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Therachemie chemisch therapeutische Ges. mbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Schrader, Dieter, 4000 Düsseldorf

DT 2119231

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4346

"Verfahren und Mittel zum Färben menschlicher Haare"

Gegenstand der Erfindung sind Verfahren und Mittel zum Färben menschlicher Haare mit Hilfe von Oxydationsfarbstoffen, die als Zusatz Thioharnstoffdioxid in Kombination mit einem Reduktions- und einem Komplexmierungsmittel enthalten.

Zum Färben von menschlichen Haaren werden in erheblichem Umfang Oxydationsfarbstoffe verwendet. Den Oxydationsfarbstoffen werden im allgemeinen Reduktionsmittel in kleinerer Menge zugesetzt, um ein Oxydieren der Farbstoffe während der Lagerung und vor dem Vermischen mit dem Oxydationsmittel zu vermeiden. Diese Zusätze reichen jedoch nicht aus, um ein Oxydieren des Farbstoffes im Mischbehälter nach der Zugabe des H_2O_2 und vor bzw. während des Auftragens der Farbstofflösung oder der Creme auf das Haar zu verhindern. Hierdurch wird die Farbkraft der Mischung vermindert und eine gleichmäßige Färbung der zuerst bzw. zuletzt behandelten Haare erheblich erschwert. Eine Heraufsetzung des Anteils an Reduktionsmittel in der Färbecreme bringt keine Abhilfe, sondern führt nur dazu, daß von dem zugegebenen erforderlichen Oxydationsmittel ein entsprechender Teil infolge Reduktion unwirksam wird.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile weitgehend vermeiden kann, wenn man sich des nachstehend beschriebenen Verfahrens zum Färben menschlicher Haare mit Oxydationsfarb-

stoffen sowie gegebenenfalls für Haarfärbemittel bekannten Zusätzen bedient. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare bei Temperaturen bei 10 bis 40°C mit Lösungen, Emulsionen oder Cremes behandelt, die als Zusatz Thioharnstoffdioxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel und einem organischen Komplexierungsmittel enthalten.

Als Reduktionsmittel werden an sich hierfür bekannte Verbindungen wie Natriumsulfit, Thioglykolsäure oder Ascorbinsäure verwendet. Anstelle der genannten Säuren können auch die entsprechenden wasserlöslichen Salze wie Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Äthanolaminsalze Anwendung finden. Geeignete organische Komplexierungsmittel sind: Hydroxyalkandiphosphonsäuren wie 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure und 1-Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Aminoalkandiphosphonsäuren wie 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure und 1-Aminopropan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure, 8-Hydroxychinolin, Nitrilotriessigsäure und vorzugsweise Äthylendiamintetraessigsäure. Anstelle der Säuren können auch die entsprechenden wasserlöslichen Salze wie Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Äthanolaminsalze Verwendung finden.

Die Reduktionsmittel werden in Mengen von 0,1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2, Gew.-%, die Komplexierungsmittel in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, Gew.-% und Thioharnstoffdioxid in Mengen von 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtkomposition, zugesetzt.

Als Oxydationsfarbstoffe werden insbesondere die hierfür bekannten aromatischen Diamine, Phenole und/oder Aminophenole verwendet. Als Entwicklerkomponente kommen insbesondere

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.m.b.H.
D 4346

- 3 -

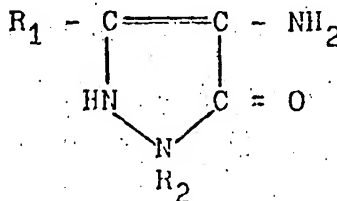
substituierte Ortho- und Para-phenylendiamine, N-Alkylaminoaniline, N,N-Dialkylaminoaniline und Aminophenole wie

p-Toluylendiamin
o-Toluylendiamin
2,5-Diaminoanisol
p-Aminodiphenylamin
N,N-Dimethylaminoanilin
N,N-Diäthylaminoanilin
N-Methylaminoanilin
N-Äthylaminoanilin
N,N- β -Hydroxyäthylaminoanilin

in Betracht.

Als Kupplungskomponente können ebenfalls aromatische Diamine, Phenole und Aminophenole verwendet werden, bei denen insbesondere eine funktionelle Gruppe wie Hydroxyl-, Amino- oder Alkoxygruppe in Meta-Stellung zur Amino- oder Hydroxylgruppe stehen. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Resorcin, m-Toluylendiamin, 2,4-Diaminoanisol, m-Aminophenol, m-Methylaminophenol und α -Naphthol.

Ebenfalls können als Oxydationsfarbstoffe Pyrazolonderivate verwendet werden, wie sie insbesondere in der österreichischen Patentschrift 277 465 beschrieben sind. Dort werden als Entwicklerkomponente 4-Aminopyrazolone der allgemeinen Formel



BAD ORIGINAL

wobei R_1 und R_2 jeweils ein Wasserstoffatom oder einen organischen Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten, vorge schlagen.

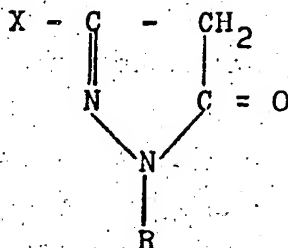
Der organische Rest R_1 des 4-Aminopyrazolons kann beispielsweise aus einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder auch einem Aryl- oder heterocyclischen Rest bestehen. Weiterhin können noch funktionelle Gruppen wie $-OH$, $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$ oder Halogenatome, insbesondere Chlor, vorhanden sein. Weiterhin kommen als organischer Rest die nachstehenden Gruppen $-COOH$, $-COOR'$, $-CONHR'$, $-CONR'R''$, wobei R' und R'' einen niederen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, in Betracht.

Der organische Rest R_2 des 4-Aminopyrazolons kann aus einem Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen oder auch einem Aryl- oder heterocyclischen Rest bestehen. Weiterhin können noch funktionelle Gruppen vorhanden sein. Insbesondere kommen Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 C-Atomen in Betracht, die als funktionelle Gruppen $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SO_3H$ und $-SO_2NH_2$ enthalten.

Als Arylrest kommt insbesondere ein Phenylrest in Betracht. Letzterer kann Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder andere Substituenten wie NH_2 , OH , $COOH$, $CONH_2$, SO_3H und SO_2NH_2 enthalten.

Es ist häufig vorteilhaft, die 4-Aminopyrazolone in Form ihrer Salze, vorzugsweise des Hydrochlorids, zu verwenden, da hierdurch die Luftempfindlichkeit herabgesetzt wird.

Als Kupplungskomponente kommen 3-Aminopyrazolone der allgemeinen Formel



wobei R ein Wasserstoffatom einen Alkyl- oder Phenylrest und X eine NH_2 -, NHR_1 -, NR_1R_2 -Gruppe (R_1 und R_2 = Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) oder OH-Gruppe bedeuten, in Betracht.

Es hat sich gezeigt, daß bei Verwendung dieser Oxydationsfarbstoffe durch den Zusatz von Thioharnstoffdioxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel und einem Komplexbildungsmittel eine wesentlich verstärkte Anfärbung der Haare erfolgt.

Ebenfalls können die als Entwicklerkomponenten genannten 4-Aminopyrazolone mit den bereits als Kupplungskomponenten oben angeführten aromatischen Diaminen, Phenolen oder Amino-phenolen kombiniert werden.

Die Konzentration der Farbstoffe bzw. Farbstoffkomponenten ist in gewissem Umfang von dem Verwendungszweck, insbesondere dem Grad der gewünschten Anfärbung, abhängig. Sie beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkomposition.

Die Färbungen werden bei Oxydationsfarbstoffen durch Luft-sauerstoff, insbesondere jedoch durch chemische Oxydations-

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbh
D 4346

- 6 -

mittel, entwickelt. Als chemische Oxydationsmittel werden vorzugsweise Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte wie insbesondere Percarbamid, Melaminperhydrat oder Natriumperborat, verwendet.

Das Färben der Haare erfolgt bei Temperaturen von 10 bis 40°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur. Die Haarfärbemittel können in Form wäßriger Lösungen, insbesondere jedoch in Creme- oder Emulsionsform Anwendung finden. Zu diesem Zweck werden die Farbstoffe oder Farbstoffkomponenten mit beliebigen Netzmitteln bzw. Waschmitteln, insbesondere anionischen oder nichtionogenen, vermischt. Als Netz- bzw. Waschmittel kommen dabei insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäureäthanolamide, Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Fettsäuren und Fettalkohole sowie Fettalkoholäthersulfate in Frage. Häufig werden Haarfärbemittel in Form von Shampoos, insbesondere von cremeförmigen Shampoos, hergestellt.

Weitere bekannte Zusätze sind Verdickungsmittel wie z.B. Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie Parfümöl oder Haarpflegemittel wie z.B. Pantothenensäure und Cholesterin.

Die Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen angewandt. Dabei kommen als Netzmittelzusatz insbesondere Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-% und als Verdickungsmittelzusätze Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtkomposition, in Betracht.

Der pH-Wert der Haarfärbemittel liegt in dem üblichen schwach-sauren bis alkalischen Bereich. Vorzugsweise werden die Haarfärbemittel auf einen pH-Wert von 8 bis 10 eingestellt.

- 7 -

209844/1142

BAD ORIGINAL

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbh
D 4346

- 7 -

Durch das erfindungsgemäße Verfahren mit den neuen Haarfärbemitteln ist es möglich, ein Oxydieren der Oxydationsfarbstoffe auf Basis von aromatischen Diaminen, Phenolen oder Aminophenolen im Mischbehälter nach Zugabe des Oxydationsmittels vor bzw. während des Auftragens der Farbstofflösung auf das Haar in erheblichem Umfang zu verhindern. Hierdurch bleibt die Farbkraft der Mischung erhalten und eine gleichmäßige Färbung wird ermöglicht. Man kann auf diese Weise mit hellfarbigen Färbecremes die Haare in erheblich dunkleren Tönen anfärben. Soweit Oxydationsfarbstoffe auf Basis von Pyrazolonderivaten verwendet werden, wird durch die neue Arbeitsweise eine intensivere Anfärbung der Haare bewirkt.

- 8 -

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mBH
D 4346

- 8 -

Beispiel 1

1,75 Gewichtsteile Resorcin, 1,6 Gewichtsteile p-Toluyldiamin, 0,45 Gewichtsteile m-Diaminoanisol, 0,38 Gewichtsteile Naphthol sowie 3 Gewichtsteile 1,2-Propylenglykol werden in 30 Gewichtsteilen Wasser gelöst. Weiterhin werden 0,1 Gewichtsteil Thioharnstoffdioxid, 0,9 Gewichtsteile Thioglykolsäure und 2 Gewichtsteile Äthylendiamintetraessigsäure hinzugefügt. Das so erhaltene Gemisch wird in 50 Gewichtsteile einer Emulsion, die 10 Gewichtsteile Fettalkohol (Kohlenstoffkettenlänge C₁₆ - C₁₈), 26 Gewichtsteilen Natriumlauryläthersulfat und 34 Gewichtsteile Wasser enthält, eingearbeitet. Der pH-Wert wird mit Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gewichtsteile aufgefüllt.

Zu 50 g dieser hellbeige aussehenden Creme werden 50 g 9 %iges Wasserstoffperoxid hinzugefügt, gut verrührt und auf nicht vorbehandelte ergraute Haarsträhnen aufgetragen. Die Creme behält während der ganzen Applikationszeit von etwa 30 Minuten eine helle Farbe, die allmählich in eine leicht graue Tönung übergehen. Die Haare dagegen sind tiefschwarz gefärbt.

Zum Vergleich wurde die oben beschriebene Arbeitsweise wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß die verwendete Creme keinen Zusatz an Thioharnstoffdioxid, Thioglykolsäure und Äthylendiamintetraessigsäure enthielt. Diese Creme zeigt gleich nach der Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung eine dunkelgraue Farbe, die sich rasch verstärkt.

Läßt man bei gleicher Arbeitsweise - wie oben beschrieben - in der verwendeten Creme einen der genannten Zusätze, nämlich Thioharnstoffdioxid oder Thioglykolsäure oder Äthylendiamintetraessigsäure fort, so dunkeln die Cremes nach Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung innerhalb weniger Minuten über grau zu einem tiefen Schwarz nach.

209844/1142

BAD ORIGINAL

- 9 -

Therachemie chemisch
therapeutische Ges.mbh
D 4346

- 9 -

Beispiel 2

Es wurde eine Creme hergestellt, wie im Beispiel 1, Absatz 1 beschrieben, wobei jedoch die Thioglykolsäure durch 1 Gewichtsteil Natriumsulfit ersetzt wurde.

Zu 50 g dieser hell aussehenden Creme wurden 50 g 9 %iges Wasserstoffperoxid zugesetzt und die Creme nach Vermischen auf ergraute Haarsträhnen aufgetragen. Die Behandlungsdauer betrug etwa 25 Minuten bei einer Temperatur von 28°C. Die Creme nimmt während der Behandlung lediglich eine leicht graue Tönung an, während die Haare tiefschwarz gefärbt werden.

Beispiel 3

Es wurde eine Creme hergestellt, wie im Beispiel 1, Absatz 1 beschrieben, wobei jedoch anstelle von Äthylendiamintetraessigsäure 1,5 Gewichtsteile 8-Hydroxychinolin zugefügt wurden.

Zu 50 g der so erhaltenen hell aussehenden Creme werden 50 g 9 %iges Wasserstoffperoxid hinzugefügt und damit ergraute Haarsträhnen 25 Minuten lang bei etwa 28°C behandelt. Während der ganzen Applikationszeit veränderte sich die Farbe der Färbecreme nur geringfügig, während die Haare schwarz angefärbt wurden.

Beispiel 4

Es wurde eine Färbecreme hergestellt, wie im Beispiel 1, Absatz 1 beschrieben, wobei jedoch anstelle der Thioglykolsäure 1 Gewichtsteil Natriumsulfit und anstelle der Äthylendiamintetraessigsäure 1,5 Gewichtsteile 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure hinzugefügt wurden.

- 10 -

209844/1142

50 g der so erhaltenen hellfarbigen Creme wurden mit 50 g 9 %iger Wasserstoffperoxidlösung vermischt und auf nicht vorbehandelte ergraute Haarsträhnen aufgetragen. Die Behandlungsdauer betrug etwa 30 Minuten bei ca. 30°C. Die Haare waren danach tiefschwarz angefärbt, während die Farbcreme nur eine leicht graue Tönung angenommen hatte.

Vergleichbare Ergebnisse erhält man, wenn man in Abänderung der Arbeitsweisen nach den Beispielen 1 bis 4 als Entwicklungs- und Kupplungskomponenten aromatische Diamine, Phenole oder Aminophenole der in der Beschreibung angegebenen Art in äquivalenter Menge verwendet. In allen Fällen wird eine erhebliche Inhibierung bei der Farbentwicklung in der Creme bewirkt.

Beispiel 5

Es wurde eine Färbecreme hergestellt wie im Beispiel 1, Absatz 1, wobei jedoch als Farbstoffkomponenten 1 Gewichtsteil 1-Phenyl-3-carbamoyl-4-aminopyrazolon-5 und 0,9 Gewichtsteile 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 verwendet wurden.

50 g dieser Creme wurden mit 50 g 9 %igem H_2O_2 vermischt und ergraute Haare damit 25 Minuten lang bei Zimmertemperatur behandelt. Es wurde eine kräftig violette Färbung erhalten. Behandelt man die Haare in gleicher Weise, jedoch mit einer Färbecreme, die keinen Zusatz an Thioglykolsäure, Thioharnstoffdioxid und Äthylendiamintetraessigsäure einzeln oder im Gemisch enthalten, so werden nur Anfärbungen erhalten, deren Intensität (fliederfarben) erheblich geringer ist.

Vergleichbare Ergebnisse erhält man, wenn man in Abänderung der oben beschriebenen Arbeitsweise als Entwicklungs- und Kupplungskomponenten 4-Aminopyrazolone bzw. 3-Aminopyrazolone der in der Beschreibung angegebenen Art in äquivalenter Menge verwendet.

209844/1142

Patentansprüche

- 1) Verfahren zum Färben menschlicher Haare mit Oxydationsfarbstoffen sowie gegebenenfalls für Haarfärbemittel bekannten Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare bei Temperaturen von 10 bis 40°C mit Lösungen, Emulsionen oder Cremes behandelt, die als Zusatz Thioharnstoffdioxid in Kombination mit einem Reduktionsmittel und einem organischen Komplexierungsmittel enthalten.
- ~~2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare mit Lösungen, Emulsionen oder Cremes behandelt, die als Reduktionsmittel Thioglykolsäure, gegebenenfalls in Form der wasserlöslichen Salze, enthalten.~~
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare mit Lösungen, Emulsionen oder Cremes behandelt, die als organisches Komplexierungsmittel Äthylendiamintetraessigsäure, gegebenenfalls in Form der wasserlöslichen Salze, enthalten.
- 4) Mittel zum Färben von menschlichen Haaren, enthaltend Oxydationsfarbstoffe sowie gegebenenfalls weitere für Haarfärbemittel bekannte Zusätze, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Thioharnstoffdioxid in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-% sowie einem organischen Komplexierungsmittel und einem Reduktionsmittel, jeweils in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%.
- 5) Mittel gemäß Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Thioglykolsäure als Reduktionsmittel.
- 6) Mittel gemäß Anspruch 4 und 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Äthylendiamintetraessigsäure als organisches Komplexierungsmittel.